

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication Number: 03-071836

(43) Date of Publication of Application: 27.03.1991

(51)Int.CI.

B32B 15/08

C23C 28/02

C25D 5/26

(21)Application number : 01-208377 (71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 11.08.1989 (72)Inventor : KOIKE TOSHIAKI
SUZUKI NOBUKAZU

(54) SURFACE-TREATED STEEL SHEET WITH EXCELLENT PROCESSABILITY AND COATABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a surface-treated steel sheet with excellent processability and coatability by providing successively an Fe-Zn alloyed molten zinc plated layer, an electrically zinc-plated layer and a lubricating film each with a specified amt. of adhesive built-up in this order from the surface side of the steel sheet.

CONSTITUTION: A surface-treated steel sheet consists of the first layer 2 consisting of an alloyed molten zinc plating, the second layer 3 consisting of 0.5-20g/m² Zn plating per one surface and the third layer 4 consisting of 0.1-20g/m² lubricating film per one surface at least one surface of a steel sheet 1. The alloyed molten zinc plating of the first layer has Fe content of 7-14% and the amt. built-up is 20-100g/m² per one surface. Excellent crater resistance of the alloyed molten zinc plated steel sheet caused by excellent crater resistance of the zinc plating layer improves corrosion resistance. In addition, powdering properties of the alloyed molten zinc plating layer is also improved. If a lubricating film is provided, occurrence of flaking when press-forming is performed can be effectively suppressed.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平3-71836

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月27日

B 32 B 15/08
C 23 C 28/02
C 25 D 5/26

G 7148-4F
6813-4K
N 7325-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板

⑮ 特 願 平1-208377

⑯ 出 願 平1(1989)8月11日

⑰ 発 明 者 小 池 利 明 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社
鹿島製鉄所内

⑱ 発 明 者 鈴 木 信 和 茨城県鹿島郡鹿島町大字光3番地 住友金属工業株式会社
鹿島製鉄所内

⑲ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑳ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板

2. 特許請求の範囲

(1) その表面に3層の被覆層を有する表面処理鋼板であって、鋼板表面側から順に、

第1層: Fe を7~14重量%含有し、片面当たりの付着量が20~100g/m²であるFe-Zn合金化溶融亜鉛メッキ層

第2層: 片面当たりの付着量が0.5~20g/m²である電気亜鉛メッキ層

第3層: 片面当たりの付着量が0.1~20g/m²である潤滑皮膜

を有することを特徴とする加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板。

(2) 前記潤滑皮膜は、脂肪酸エステル合成ワックス又はアクリル酸エステル共重合体からなる皮膜である請求項(1)記載の加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、十分な耐食性を有するとともに、優れたプレス加工性および塗装性をも有し、たとえば自動車用防錆鋼板として好適な、加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板に関するものである。(従来の技術)

自動車車体の耐食性向上のため、厚目付化の容易な溶融亜鉛系メッキ(溶融亜鉛メッキ、合金化溶融亜鉛メッキ、溶融亜鉛-アルミニウム合金メッキ)鋼板の使用が検討されている。しかし、溶融亜鉛メッキ鋼板には、次のような問題があり、自動車車体用防錆鋼板に適用するには、この問題の克服が必要であった。

すなわち、第一に、溶融亜鉛系メッキ鋼板は、プレス加工時にメッキ皮膜が金型に焼付いて、摺動抵抗が増加し部分的にメッキ皮膜がむしり取られる現象、いわゆる“フレーキング”が生じる点である。

第二に、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板では、メッキの合金化度が高い場合には、プレス加工時など

にメッキ層が崩壊し粉末状になって脱落する現象、いわゆる“パウダリング”が生じる一方、合金化度が低い場合には、前述の溶融亜鉛系メッキ鋼板と同様にフレーキングが生じる点である。

第三に、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板では、カチオン電着塗装の際に“クレータリング”と称する凹み状の塗膜欠陥が他のメッキ鋼板に比べた場合に、低い電着電圧域から生じ易い点である。

これらの問題を解決すべく以下のような提案がなされた。

(a) Fe-Zn系合金 (Zn ≦ 40重量%) からなる上層メッキを施す (特開昭56-133488号公報、同56-142885号公報)。

(b) Fe-P合金 (P: 0.003~0.5重量%) からなる上層メッキを施す (同59-211592号公報、同62-29084号公報)。

(c) Fe-B合金 (B: 0.001~3重量%)、またはFe-S合金 (S: 0.001~0.41重量%) からなる上層メッキを施す (同62-253796号)。

(d) Zn又はZn-Ni合金からなる上層メッキを施す

し、メッキ層の延性は、撓動抵抗の増加をもたらす、プレス加工時に工具との撓動による類似焼付現象、すなわちカジリ現象が増加して、メッキ皮膜のフレーキングが生じ易くなってしまふ。

すなわち、従来の手段では、溶融亜鉛系メッキ鋼板における、このような赤錆発生、パウダリングおよびフレーキング性を改善しつつ、塗装性を改善することはできなかったのである。

ここに、本発明の目的は、充分な耐食性を有するとともに、優れたプレス加工性および塗装性をもち、たとえば自動車用防錆鋼板として好適な、加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の課題を解決するため、種々検討を重ねた結果、次に示すような新規知見を得た。

(a) 合金化溶融亜鉛メッキ鋼板に亜鉛メッキを行って亜鉛メッキ層を設けると、亜鉛メッキ層の優れた耐クレータリング性により合金化溶融亜鉛メ

(同61-207597号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、これらの手段には、次に示すような問題点があった。すなわち、

前述の(a)~(d)に示す提案において用いられているようなFe-Zn合金、Fe-P合金、Fe-B合金等のFe系合金からなる上層メッキを施す対策では、溶融亜鉛メッキ系鋼板の化成処理性や耐クレータリング性等の塗装性は向上するものの、メッキ付着量が多い場合には赤錆を発生しやすい。また、加工性の面からは、パウダリングに対しての改善効果がないばかりか、むしろパウダリングが増加する傾向にある。

また、前述の(d)に示す提案において用いられるZn又はZn-Ni系合金からなる上層メッキを施す対策は、特に溶融亜鉛系メッキ鋼板の加工性の改善を図ったものであるが、この提案における「加工性の改善」とは、「パウダリング性の改善」を意味するものであって、上層メッキの延性によりメッキ層全体の延性の改善を図るものである。しか

し、メッキ層の耐クレータリング性が向上し、また耐食性もさらに向上する。また、この亜鉛メッキ層は合金化溶融亜鉛メッキ層のパウダリング性を一層向上させることもできる。

(b) 前記の亜鉛メッキ層の上に潤滑皮膜を設けると、プレス加工時のフレーキングの発生を効果的に抑制することができる。

(c) このような潤滑皮膜としては、プレス加工後の塗装時の除去の容易さの観点から、脂肪酸エステル合成ワックスまたはポリアクリル酸共重合体からなる皮膜であることが望ましい。

このような知見に基づいて、本発明者らはさらに検討を重ねた結果、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、その表面に3層の被覆層を有する表面処理鋼板であって、鋼板表面側から順に、

第1層: Feを7~14重量%含有し、片面当たりの付着量が20~100g/m²であるFe-Zn合金か溶融亜鉛メッキ層

第2層: 片面当たりの付着量が0.5~20g/m²で

ある電気亜鉛メッキ層

第3層: 片面当たりの付着量が $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ で

ある潤滑皮膜

を有することを特徴とする加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板である。

また、上記の本発明において、前記潤滑皮膜は、脂肪酸エステル合成ワックスまたはアクリル酸エステル共重合体からなる皮膜であることが好適である。

(作用)

以下、本発明を添付図面を参照しつつ、作用効果とともに詳述する。なお、本明細書において、「%」は特にことわりがない限り、「重量%」を意味するものとする。

すなわち、本発明にかかる、加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板の構成を第1図を用いて説明すると次の如くである。

鋼板1の少なくとも片面に、合金化熔融亜鉛メッキからなる第1層2と、片面当たり $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ のZnメッキからなる第2層3と、片面当たり1.0

に相互拡散を行わしめ、メッキ層全体をFe-Zn合金とすることにより、鋼板表面に形成すればよい。

このようにして形成したFe-Zn合金化熔融亜鉛メッキ層上に、本発明においては、第2層として電気亜鉛メッキを施す。以下、この第2層について説明する。

第2層の電気Znメッキ層の耐クレータリング性は、合金化熔融亜鉛メッキ層に比較して優れており、耐クレータリング性に優れるFe-Zn系合金(Zn含有率40%以下)やFe-B、Fe-P等の合金メッキと同等以上の性能を有する。また、電気化学的に早で犠牲防食作用を有し適当な厚みのZn腐食生成物層を形成して第1層の合金化熔融亜鉛メッキ層を保護するため、Fe-Zn系合金メッキ単層の表面処理鋼板やこの上層にさらにFe系合金被覆を施した表面処理鋼板に比較して、耐食性の点でも優れている。

加えて、Znの第2層メッキを施すことにより、第1層の「合金化熔融亜鉛メッキ層」におけるパウダリングの発生を抑制することが可能となる。

$\sim 20 \text{ g/m}^2$ の、合成樹脂を主成分としプレス加工後に不要となった場合に除去が容易な潤滑皮膜からなる第3層4とからなる表面処理鋼板である。

第1層の「合金化熔融亜鉛メッキ」は、対象とする鋼板に所望の防錆性能を付与する上で欠かれないものであるが、この「合金化熔融亜鉛メッキ」のFe含有量を7~14%としたのは、Fe含有量が7%未満では、前述の「フレーキング」が起きやすいためである。また14%以下としたのは、14%超では、前述の「パウダリング」が起きやすいためである。一方、この「合金化熔融亜鉛メッキ」の付着量を、片面あたり $20 \sim 100 \text{ g/m}^2$ としたのは、 20 g/m^2 未満では十分な耐食性が得られず、一方、 100 g/m^2 超では、前述の合金化度範囲を満たした場合でも「パウダリング」が起きやすいためである。

なお、このような合金化熔融亜鉛メッキは、周知慣用の手段により、たとえば連続式熔融亜鉛メッキラインのめっき浴出側で、ただちに550~600℃に保持した加熱炉に導いて合金化熔融亜鉛メッキ処理を行うことにより、亜鉛層と鋼素地との間

この理由は明らかではないが、第2層のZnメッキ層は第1層の合金化熔融亜鉛メッキ層との結合力が高く、しかも、適度の延性を有しているために、第1層の「合金化熔融亜鉛メッキ層」においてパウダリングにつながるメッキ層の破壊が発生した場合にも上層の亜鉛メッキ層では破壊を生じず、下層である合金化熔融亜鉛メッキ層の剝離・脱落を抑制するものと考えられる。

第2層のZnメッキの付着量としては、 $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ が適当である。 0.5 g/m^2 未満ではクレータリングの発生の防止効果がなく、一方 20 g/m^2 を越えてもクレータリングおよびパウダリング防止効果のより以上の向上は見られず、経済的に不利を招くからである。

なお、このような電気亜鉛メッキ層は、周知慣用の手段により、たとえば前述の合金化熔融亜鉛メッキ層を形成した後に脱脂・洗浄を行い、適当な浴組成、浴温度の亜鉛メッキ浴中に浸漬することにより形成すればよい。

そして、本発明においては、第2層である電気

亜鉛メッキ層上に、第3層として潤滑皮膜を形成する。第3層の潤滑皮膜によりプレス加工時第2層のフレーキングの防止が可能である。フレーキングは、プレス加工時のプレス工具とメッキ層との間に生じる摺動抵抗によるメッキ層の剥離現象、およびメッキ層と工具との焼き付きによるメッキ層の剥離現象であり、第2層のメッキは摺動抵抗が高くフレーキングが生じ易い。このため第3層である潤滑皮膜を形成することにより摺動抵抗の低下およびプレス工具とメッキ層との焼付の抑制をはかることができ、第2層のフレーキングの発生を抑制することができる。

本発明において、第3層の付着量を $0.1 \sim 20 \text{ g}/\text{m}^2$ としたのは、 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満では、均一な付着状態が得にくく効果が少なく、一方 $20 \text{ g}/\text{m}^2$ 超付着させてもより以上のフレーキング抑制効果は見られず、経済的に不利となるためである。

なお、このような潤滑皮膜の形成は、どのような手段によって行ってもよく何ら制限を必要とするものではないが、均一な皮膜を得るためにはス

および塗装性に優れた表面処理鋼板を得ることができる。

さらに、本発明を実施例とともに詳述するが、これはあくまでも本発明の例示であり、これにより本発明が限定的に解釈されるものではない。

実施例

まず、板厚 0.8 mm の合金化溶融亜鉛メッキ鋼板と第1表に示す条件の亜鉛電気メッキ液とを準備した。

第1表

浴組成	Zn : $80 \text{ g}/\text{L}$ Na ₂ SO ₄ : $100 \text{ g}/\text{L}$
浴のP.H.	1.8
浴温	50℃

次に上記の合金化溶融亜鉛メッキ鋼板に脱脂、水洗処理を施した後、第1表に示したメッキ液を用いて電気メッキを行い、合金化溶融亜鉛メッキ層上に $0 \sim 20 \text{ g}/\text{m}^2$ の目付量で電気Znメッキ層を施した。

そして、この電気Znメッキ層上に所定量の合成

プレーにより塗布することが望ましい。

また、このような潤滑皮膜は、前述のように、プレス加工時のフレーキングの発生の防止を目的としたものである。したがって、プレス加工後に行う塗装の際には、容易に除去できることが望ましい。たとえば、前記潤滑皮膜が、硫黄系、塩素系および有機金属化合物系の極圧添加剤のうちのいずれか1種あるいは数種を有する潤滑油、パラフィンワックス等の天然ワックス、脂肪酸エステル等の合成ワックスおよびポリアクリル酸エステル等の水溶性アクリル酸の重合体もしくは共重合体のいずれか1種あるいは数種を組み合わせたものからなる皮膜であることが望ましい。すなわち、この場合には、プレス加工後に水洗浄およびアルカリ洗浄を行うことにより、容易に前記潤滑皮膜の除去を行って、後続の塗装に備えることができるのである。

このようにして、充分な耐食性を有するとともに、優れたプレス加工性および塗装性をも有し、たとえば自動車用防錆鋼板として好適な、加工性

ワックス(12-ヒドロキシステアリン酸エステル)(商品名「Xコート」日本パーカライジング²社)、または水溶性のアクリル酸エステルの共重合体(商品名「ミルボンド」日本油脂³社)からなる潤滑皮膜を塗布して、試料No.1ないし試料No.24の表面処理鋼板を得た。なお、合成ワックスについては、合成ワックスを軽質油に溶解した溶液を塗付した後、室温の条件下で軽質油を乾燥させて潤滑皮膜を形成させた。また、水溶性アクリル酸エステル系の共重合体については塗布後所定の温度で乾燥させて潤滑皮膜とした。

次いで、このようにして作成された試料No.1ないし試料No.24の表面処理鋼板について、メッキ層のバウダリング性およびフレーキング性をチェックするためにビード付ハット成形試験、メッキ面と工具面との間における摺動特性調査、塗装性調査をそれぞれ実施した。

これらの結果を第2表に示す。

なお、前記各試験および調査は、次の要領で実施した。

ビード付ハット成形

第2図(a)に示すビード付のハット成形によって得た成形品について、第2図(b)で示すようなビード側壁部におけるメッキのパウダリングおよびフレーキングを粘着テープを用いてチェックすると共に、第2図(c)で示す如く金型ビード部に堆積した金属粉を同様に粘着テープを使ってチェックした。そして、その評価は、「金型ビード部へのメッキ剥離片の付着状況」については、

◎・・・メッキ剥離片の付着なし

○・・・付着微小

△・・・付着小

×・・・付着多

で表示し、また「成形品の壁部のテープ剥離状況」についても同じく、

◎・・・メッキ剥離片の付着なし

○・・・付着微小

△・・・付着小

×・・・付着多

で表示した。

摺動特性調査

メッキ面と工具面との摺動特性調査には第3図に示すような、パウデン試験を改良した、「改良パウデン試験法」によりメッキ面の摩擦係数を求める方法を採用し、それによって摺動特性を評価した。一般的な冷延鋼板の測定データより、摩擦係数 $\mu=0.15$ 以下を良好とした。

塗装性調査

塗装性については、第3層の潤滑皮膜を水洗浄およびアルカリ洗浄を行って除去した後に、浸漬型リン酸亜鉛処理〔日本バーカライジング社製のバルボンド 3080(商品名)による処理〕を施し、カチオン電着塗料〔関西ペイント社製のエレクトロン 9450(商品名)〕中に浸漬し、各設定電圧で急激に通電を行い、クレータリングの発生する最低電圧を求めることにより電着塗装性を評価した。

一般的な冷延鋼板の測定データより320V以上を良好とした。

第2表

試験 No.	第1層メッキ	第2層メッキ		第3層潤滑皮膜		ビード付ハット成形試験結果		摺動特性 (摩擦係数)	塗装性 (クレータリング 発生電圧、V)			
		成分 (%)	目付量 (g/m ²)	成分	目付量 (g/m ²)	金型ビード部	成形品壁部					
1	Fe-Zn 合金 化溶融 メッキ付重量 50g/m ² Fe含有量 10%	Zn 100%	0.5	合成ワックス (12-ヒドロキ システアリン 酸エステル)	5	◎	○	0.12	320	本 発 明 例		
2			5		5	◎	◎	0.12	340			
3			20		5	◎	◎	0.12	340			
4			5		0.1	○	◎	0.15	340			
5					5	◎	◎	0.12	340			
6					20	◎	◎	0.10	340			
7	-	-	0.5	ポリアクリル 酸エステル	5	◎	○	0.15	320		比 較 例	
8			5		5	◎	◎	0.15	340			
9			20		5	◎	◎	0.15	340			
10			5		0.1	○	◎	0.15	340			
11					5	◎	◎	0.15	340			
12					20	◎	◎	0.12	340			
13	-	-	0.5	合成ワックス (12-ヒドロキ システアリン 酸エステル)	0.05	△	○	0.25	320	比 較 例		
14			5		0.05	×	◎	0.25	340			
15			20		0.05	×	◎	0.20	340			
16			0.1		5	◎	○	0.12	240			
17	-	-	0.5	ポリアクリル 酸エステル	0.05	△	○	0.25	320			比 較 例
18			5		0.05	×	◎	0.25	340			
19			20		0.05	×	◎	0.20	340			
20			0.1		5	◎	◎	0.15	240			
21			Fe 85%, Zn 15%		4	—	○	×	0.25		340	
22					0	—	○	×	0.30		230	
23	Fe-Zn 合金化 溶融亜鉛 メッキ付重量 50g/m ² Fe含有量 6%	Zn 100%	5	合成ワックス	5	×	×	0.20	230			
24				ポリアクリル 酸エステル	5	×	×	0.20	230			

(注) ・は本発明の範囲外

第2表から明らかなように、本発明にかかる表面処理鋼板(試料№1ないし試料№12)は、メッキ層のパウダリングおよびフレーキングの発生が少なく、摩擦係数も小さく、さらにはクレタリング発生最低電圧も高いため、十分な耐食性を有するとともに、優れたプレス加工性および塗装性も有し、例えば自動車用防錆鋼板として好適であることがわかる。

これに対して、試料№13ないし試料№24は比較例の試料である。

試料№13ないし試料№15、試料№17ないし試料№19は、潤滑皮膜の付着量が $0.05\text{g}/\text{m}^2$ と本発明の範囲より少ないため、均一な付着状況とならなかったためにフレーキングの発生を抑制できなかった。

また、試料№16および試料№20は、第2層のメッキ付着量が $0.1\text{g}/\text{m}^2$ と本発明の範囲より少ないため、クレタリングが早期に発生した。

又、試料№21および試料№22は、第2層のメッキ付着量が本発明の範囲外であるとともに、第3

層の潤滑皮膜を形成していないため、所望の効果が得られないことがわかる。さらに、試料№23および試料№24は、第1層である合金化溶融亜鉛メッキのメッキのFe含有量が本発明より少ないため、やはり所望の効果が得られないことがわかる。(発明の効果)

以上に説明した如く、この発明によれば、耐食性、防錆性は勿論プレス加工性、電着塗装性等の諸特性が共に優れた表面処理鋼板を提供することができ、自動車用防錆鋼板等に適用してその性能をさらに向上させることが可能となるなど、産業上極めて有効な効果がもたらされる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる加工性および塗装性に優れた表面処理鋼板の構成を模式的に示す略式断面図:

第2図(a)ないし第2図(c)は、本発明の実施例において、メッキ層のパウダリングおよびフレーキングの調査のために行ったビード付のハット成形の方法を示す略式説明図: および

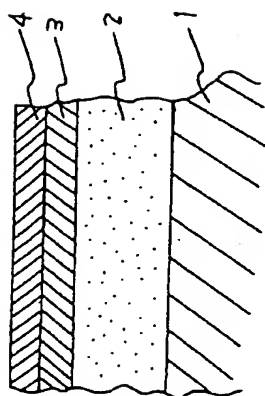
第3図は、本発明の実施例において用いたパウデン試験法を示す略式断面図である。

1: 鋼板 2: 合金化溶融亜鉛メッキ層
3: 電気亜鉛メッキ層 4: 潤滑皮膜

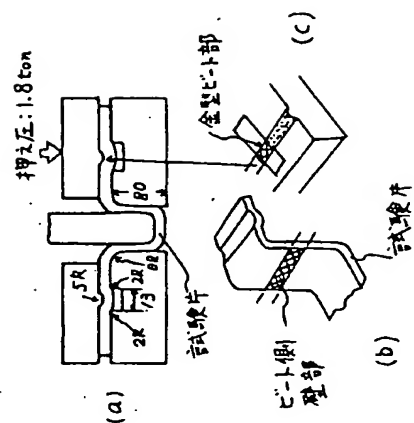
出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一(外1名)

第1図



第2図



第3図

